



TITLE:

今なぜグラフェンか?: ノーベル物理学賞の受賞理由, その本質を考える

AUTHOR(S):

田中, 一義

CITATION:

田中, 一義. 今なぜグラフェンか?: ノーベル物理学賞の受賞理由, その本質を考える. 化学 2011, 66(1): 31-35

ISSUE DATE:

2011-01

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/193748>

RIGHT:

© 化学同人; 出版社の許可を得て登録しています.

新春特集 2010 年ノーベル賞を読み解く

【インタビュー】

今なぜグラフェンか？

——ノーベル物理学賞の受賞理由，その本質を考える

京都大学大学院工学研究科 田中一義先生に聞く

今年のノーベル物理学賞テーマ「グラフェン」——。なぜこのテーマが選ばれたのか，どんな面白味があるのか，またグラフェン，フラーレン，カーボンナノチューブなど多様な構造，性質をもつ炭素同素体が，材料として，かつ学問の対象としてどのような魅力をもっているのか，田中一義先生にお話をうかがった。

「二次元物理の確立」

彼らの強い意志と実行力が受賞の決め手

——まず，今回の受賞理由の本質をどのように見ておられますか。粘着テープを用いて1層を剥離したという手法自体は，ずいぶん素人的ですが。

田中 ガイム氏 (Andre Geim) とノボセロフ氏 (Konstantin Novoselov) の方法は，たしかに意表を突くやり方ですが，授与の本質はそこではないと思います。手段は何であれ，二次元物質を具現化したことと，かつ，その特異な物性の確認を実際に行いたいと考えた彼らの意思にあったのではないのでしょうか。

彼らがグラフェンを剥ぎ取って見せるまで，人間が完璧な二次元物質を目にしたことはありませんでした。ですから真正銘の二次元物質を手のひらに乗せた（この世に登場させた）功績は，それだけでも大きいといえます。しかも彼らは，単に粘着テープで剥いで「おしまい」というのではなく，グラフェンの，二次元物質ならではの物性を詳しく調べています。そこには，二次元物理の確立を目指すという，彼らの明確な

意志が感じられる。ノーベル物理学賞を決定するスウェーデン王立科学アカデミー（以下アカデミー）は，そのビジョンに対して高い評価を与えたように思います。

そもそも二次元性の問題は，物理学者のマインドを強力にゆさぶるテーマなんです。だから2004年，目の前に本当の二次元物質が登場し，面白い物性があると提示された途端，物理学者が一斉に飛び付いた。そういうムーブメントを巻き起こしたことが受賞の要因だと思います。

——二次元物質は，仮想物質というかたちではありますが，古くから理論研究されていましたよね？

田中 おっしゃるとおり，結構ありました。東大物性研や京大基物研を中心に日本でもかなりさかんで，他国より進んでいたかもしれませんね。1970年代の中期からの10年間くらいがピークだったでしょうか。物理方面では，量子ホール効果といって，二次元物質内の電子の動きに対する磁場効果をおもに理論によって調べていました。物理化学でも固体物性の低次元性を調べることがなされていました。しかし，あくまでも仮想的な二次元物質しか扱えず，擬二次元の物質として，グラファイトや黒リンというリンの同素体， TaS_2 ，

コラム

二次元物理はどう面白いのか？

二次元物理は，平面のなかに閉じこめられた電子の性質を調べることを中心に展開されている。つまり，ペタンコ空間のなかに住んでいて，そこから逃げられない電子の動きを調べるものである。これは価電子のように化学結合に束縛されたものではなく， π 電子や金属の自由電子のように，比較的平面内を自由に動き回る電子の集合（二次元電子ガス）が対象になる。量子ホール効果など，三次元的な世界のなかに住んでいる電子とは異なり，いっばう変わった性質を示す。こういうことが面白いと思えるなら，二次元物理を学ぶ「資格」がある。

たなか・かずよし ● 京都大学大学院工学研究科教授，1978年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了，工学研究科分子工学専攻および高等研究院融合ナノ基盤工学研究部門に属する，＜最近のおもなテーマ＞量子機能材料，分子ナノ工学，＜趣味＞（最近）昼寝と読書。

新春特集 2010 年ノーベル賞を読み解く

グラフェン Profile

sp^2 結合と π 結合からなる六員環が無限個縮合してできた 1 原子層の炭素同素体「グラフェン」は、人間がはじめて手にした二次元物質である。2004 年に Geim と Novoselov がスコッチテープ（粘着テープ）を用い、グラファイト（グラフェンが何層にも重なった構造体で自然界に存在する）から 1 層のみ剥ぎ取ることに成功した。

従来の材料のなかで最も薄く、最も頑丈、高い透明性と伝導性からタッチパネルや太陽電池への応用が期待されるだけでなく、プラスチックなどに混ぜ込むことでその素材の強度と復元力を高められるため、汎用できる新たな素材としても注目されている。

しかし最も興味深い点は、グラフェンの特異な電子構造にある。一般の物質の電子構造が Schrödinger 方程式を用いて記述されるのに対し、グラフェンは実効的に相対論的波動方程式である Dirac 方程式に従い、質量のない電子（Dirac 型 Fermi 粒子）で記述される電子構造をもつ。これが新しい物理現象を生むため、従来の二次元物理学の枠を超える新たな飛躍をもたらした面がある。また、質量のない電子が光の速さの $1/300$ の高速で走り回ることから、シリコンに代わる夢の電子素子材料として、電子工学の応用面からも大きな注目を集めている。

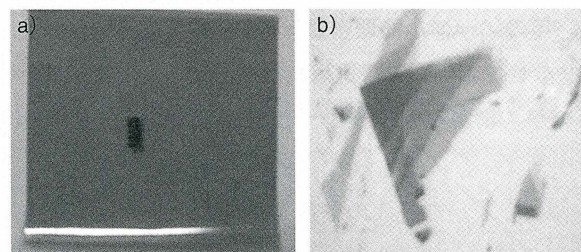
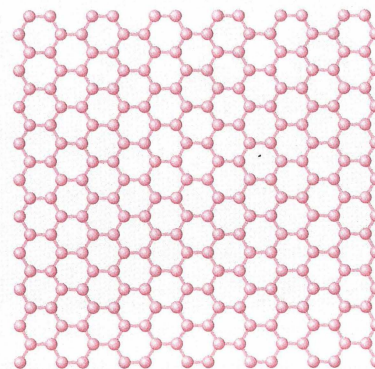


図 グラフェン

上) グラフェンの構造。下 a) グラファイト結晶面をセロテープで挟み、剥ぎ取る様子。b) 剥ぎ取って作製したグラフェン（写真提供：東京工業大学大学院理工学研究科 榎 敏明 教授）。

ペロブスカイト型化合物などの無機物質、粘土（例：モンモリロナイトやカオリナイト）などの層状物質を使っていました。このようなことが二次元物質の研究の背景にありますね。

一方、グラファイトそのものを研究対象にしていた学者たちにとってのグラフェンは、グラファイトの電子状態をチェックするときの、簡単化のための仮想モデル物質でした。グラファイトを 1 枚のもの——つまりグラフェン——に見立てて理論的に扱うほうが楽だからです。だからグラフェンにはなじみがあった。でも、誰も単なるモデルであるという以上の価値を見だしていなかったんですね。

グラフェンが 2004 年に登場しはじめたころ、「はあ？ 何でまた？」と思ったのが正直なところでしょう。事実、有名なグラファイト研究者でアメリカ物理学会の会長も務めた女流物理学者ドレッセルハウス（Mildred Dresselhaus, MIT 教

授）はグラフェンを見ていわく、「こんなもの、私、昔から知ってたわ」。それで終わり。世界中のグラファイト研究者がそうだったと思います。今さらグラフェンを使って何かしようという気は一切なかった。

結局のところグラファイトの研究者はインターカレーションや層間化合物で手いっぱい、あるいは思考が硬かったか、今回の一連のグラフェンの研究結果について重要性の認識が薄かった——今も薄いかな？——。完全に乗り遅れましたね。これは一種の世代交代の現れかもしれない、興味深い現象だと思います。

——すでに日本人が 30 層ぐらいまで劈開していたそうですが（水島三知、藤林良子, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **30**, 299 (1971)）、なぜ 1 層、つまりブレークスルーに至らなかったのでしょうか。

田中 まず一つは機器の差。ガイム、ノボセロフ両氏はグ

受賞者略歴

Andre Geim

イギリス・マンチェスター大学教授。同大学 Mesoscience & Nanotechnology 研究所長。1958 年ロシア生まれ。1987 年ロシア科学アカデミー固体物理学研究所にて博士号取得。

Konstantin Novoselov

イギリス・マンチェスター大学教授。1974 年ロシア生まれ。2004 年にオランダ・ニメゲン大学にて博士号取得。

今なぜグラフェンか？

ラフェンが得られたかどうかを AFM で確認していますが、1971 年に AFM はまだ存在していません。水島、藤林両氏も 1 層を目指していたかもしれませんが、確認する術がなかったわけです。もう一つは、二次元物質の物理を確立したいという強い意志の有無。1971 年の論文からは、時代が早すぎたのか、この成果を二次元物理とドッキングさせたいという想いがあり見えない。この二つが大きな違いだと思います。

グラフェン vs. ナノチューブ もはや CNT はノーベル賞の圏外か？

——毎年ノーベル賞候補と称されるカーボンナノチューブ (CNT) も、グラフェンと同じ炭素の集合体です。なぜ今回、グラフェンのみだったのでしょうか。

田中 物質としては親戚どうしですが、グラフェンは二次元物理という点で完全に物理学のテリトリーで、迷うことなく

物理学賞として議論できた。一方 CNT はナノテク材料として評価されていて、物理学賞か化学賞かが曖昧で絞りにくい。そこが第一の違いでしょう。

第二の違いは、“最初に誰が見たか”という点が、CNT は結構複雑です。だから非常に決めにくいんじゃないかな……。日本なら飯島氏か遠藤氏かという話になりますが、ここで少し目を引いたのは、アカデミーの、CNT とその研究者に対する認識です。今回発表されたグラフェンへの授賞理由の文章のなかで CNT に言及している部分があり、CNT は“several decades”，つまりここ数十年わかってきた物質であると書かれています。かなりの幅をもたせていますよね。しかも、その引用文献としてフランスのオバラン (A. Oberlin) と遠藤さんの共著論文 [*J. Crystal Growth*, **32**, 335 (1976)] をあげています。また多層 CNT の米国特許は、1987 年にハイペリオンというアメリカの触媒ベンチャー会社においている

表 1 グラフェンの学問上・材料としての魅力

1 二次元物理の具体的検証に使えること

磁場下の二次元電子輸送における量子ホール効果とシュブニコフ・ドハース振動が確認されている。これに加えてグラフェンのバンド構造の特性から、質量ゼロで Dirac 方程式に従う電子が現れると期待できる。その結果として、電子の速度が光速に近くなり、また分数量子ホール効果が起こることも確認されている。さらにトンネル障壁からの抜けだし現象 (Klein のパラドックス) や、Anderson 局在が起こらないことも期待できる。

2 エレクトロニクス、スピントロニクスへの応用の可能性

高い移動度：理論的上限は $20 \text{ W cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、大きな電流密度： 10^8 A cm^{-2} (通常の金属は 10^5 A cm^{-2} のオーダー)、小さいスピン-軌道相互作用=スピン流の生成の可能性 [白石ら：*Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L605 (2007)]、グラフェンナノリボンの電子物性制御=エッジ効果 [田中ら：*J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 1089 (1983); *Synth. Met.*, **17**, 143 (1987)。グラフェンナノリボンのエッジ形状によって、電子物性が大きく異なる可能性を最初に示唆した理論的研究]。

3 大きな熱伝導度

$5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (銅の約 10 倍)：熱伝導はフォノン (振動を量子化したもの) によって決まる。一般に電気伝導度が大きいと、熱伝導度も大きい。

4 機械的強靱さ

引っ張り強度： 42 Nm^{-1} は、鉄 ($0.084 \sim 0.40 \text{ Nm}^{-1}$) の 100 倍程度にあたる。CNT でも同様の機械的強度が見られるが、これは炭素間の共有結合の強さが直接的にでたものである。

5 自然環境下での安定性

グラフェンは室温大気圧下で安定である。これは作製プロセスにとって有利であり、また応用範囲を広げるなど大きな意味がある。空気中ではグラファイトや CNT のように、酸素や水分が弱く吸着して p 型ドーパントとして働くと考えられるが、これらは必要に応じて脱気すれば除くことができる。

6 透明性

タッチパネルの基本部材として韓国企業・研究機関などが研究を展開中 [飯島氏も参画：*Nat. Nanotech.*, **5**, 574 (2010)。CVD (化学的気相蒸着) 法による 30 インチの透明グラフェンフィルムをロール法によって作製。グラフェンが透明電極材料の ITO 代替となる可能性があり、レアメタル (インジウム) 問題にも関連している]。

7 2層グラフェンへの延長

バンドギャップの controlled generation = 半導体としての利用も期待される。単層のグラフェンは金属的だが、これをトランジスタ用途に使うときには半導体としてバンドギャップがあるほうがよい。このための工夫の一つとして、2 層を重ねてその相互作用により、0.25 eV 程度のバンドギャップを発生させることができる。

8 その他

ナノグラフェンフラグメントに対する二次元井戸型ポテンシャルの適用 [田中ら：*Intern. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **23**, 641 (1989)] や、グラファイトの水素終端エッジ観測 [榎ら：*Phys. Rev. B*, **71**, 193406 (2005)。水素終端されたグラファイトエッジ (ジグザグおよびアームチェア型) の STM 観測] の成功がある。

新春特集 2010 年ノーベル賞を読み解く

んですね、それで単層 CNT の下りになってから、はじめて飯島さん〔*Nature*, **363**, 603 (1993)〕や IBM のベスーン (D. Bethune) 〔*Nature*, **363**, 605 (1993)〕の名前がでくる。ここにはアカデミーの、一種の見解が表れていると思いますね、——CNT 自体は、まだノーベル賞の可能性はある？

田中 もちろん、「ない」ことはないと思います。まあ、グラフェンが選ばれたことによって、少しばかりダメージは受けたでしょう。だから CNT が盛り返すとしたら、おそらく応用の裾野が大きく広がる必要がありますね。

CNT の知名度や存在感は確かに大きいですが、期待されている応用の、実用化の点でまだイマイチなんです。ナノリスクの問題もあります。たとえば、頼みの綱の FED (field emission display, 電界放出ディスプレイ) への応用でも、結局、液晶や有機 EL に水を開けられているように見える。そこで一踏ん張りしないとね。たとえば CNT をディスプレイのバックライトに使ったり、パターン化ナノ配線をオンサイトで集積回路やナノ回路につくり込むなどの方向性は「あり」だと思います。

一つ付け加えたいことは、試料として「まとも」な CNT の製造ができるようになったのは、やっとここ 2～3 年のことです。それまでは、HiPco[®] など、あまり質のよくない CNT 試料が出回っていたので、本当にちゃんとした意味のデータがとれていなかったんじゃないか。そういう意味では CNT もやっと「これから」なんですね。

——材料としては、グラフェンも結構期待されていますよね。

田中 はい。二次元物理に端を発した電子デバイス材料とし

て期待されています。たとえば、高速のバリスティックトランジスタ、高移動度のネット配線、長いスピン緩和長を利用するナノスピンエレクトロニクス部材などです。

応用が先に来るのは、CNT より、むしろグラフェンだと思いますよ。というのも、トップダウン的な手法が使えるからです。蒸着したままとか、基板上に転写して使うとか、とても好都合なんです (グラフェンの材料としての面白味は表 1 を参照)。また、透明なのでタッチパネルなどの基本部材として開発が進められていますし、化学サイドからのグラフェンへの期待の表れの一つとして、分子ナノテク材料にグラフェンを用いることを念頭に置いた論文などがでています〔*Acc. Chem. Res.*, **42**, 429 (2009)〕。

——化学の興味の対象になる可能性はありますか。

田中 物理化学や触媒化学の人のモチベーションとなる可能性は高いと思います。まあ、物理化学は物理学に近いので置いておくとして、触媒化学の場合、たとえばグラフェンの熱伝導のよさは非常に魅力的だと思います。つまり、このグラフェンの上に触媒を担持させて反応を起こさせても、熱をどんだん逃がしてくれる。発熱反応も、すいすい進行するというわけです。

ナノ触媒を考えると、熱の拡散をどうするかが大きなネックになりますが、グラフェンのように熱をよく伝える基板があれば、すごく役に立つ可能性があるんですよ。

——容易に担持させられるものなのですか？

田中 みなさん普段から、金属触媒などを炭素の上に担持させていますよね。それと同じ……とまではいかないかもしれ

必読グラフェン論文

グラフェンの基礎および新展開を知るための
オススメ論文を田中先生に選んでいただいた

【基礎編】

- A. Shik 著, 岩渕修一訳, 『量子井戸——二次元電子系の物理とエレクトロニクス』, 吉岡書店 (2002) **〈イチゴ〉**
論文ではないが、標題どおり二次元電子系の物性の基本的な教科書。
- P. R. Wallace, *Phys. Rev.*, **71**, 622 (1947)
グラファイトの電子状態を扱うため、グラフェンを取り上げて調べた。
- K. S. Novoselov, A. K. Geim ほか, *Science*, **306**, 666 (2004)
いうまでもなく、粘着テープ剥離によるグラフェンの第 1 報。
- K. S. Novoselov, A. K. Geim ほか, *Nature*, **438**, 197 (2005)
グラフェンでは質量ゼロの電子が現れることを報じた。
- Y. Zhang ほか, *Nature*, **438**, 201 (2005)
量子ホール効果とベリー位相の観測など、グラフェン特有の二次元物理現象を報告。

【新展開編】

- F. Chen, N. J. Tao, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 429 (2009) **〈イチゴ〉**
本文でも触れているが、グラフェンに対する分子ナノ工学からの期待。
- S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotech.*, **4**, 217 (2009)
グラフェンに対する酸化や還元によって化学的な修飾を行うことにより、エネルギー貯蔵物質、ポリマー複合体生成への応用を図る取り組み。
- Y. Lee ほか, *Nano Lett.*, **10**, 490 (2010)
Ni や Cu 薄膜の上に CVD 法でグラフェンをつくり、この金属薄膜を溶解させて任意の基板上にグラフェンを転写する技術の開発。
- B. H. Hong, S. Iijima ほか, *Nat. Nanotech.*, **5**, 574 (2010) **〈イチゴ〉**
表 1 [6] 透明性の項でも触れているが、大面積のグラフェンシートの作製開発。

今なぜグラフェンか？

ませんが、似たようなものです。だから、もし私が触媒化学の人間だったら、まちがいなく飛び付くでしょうね。

——フラーレンは人工合成などの点で有機化学の興味の対象になっていますが、このグラフェンはどうでしょう。

田中 グラフェン自身が有機化学の興味の対象になることはないように思います。というのも、ヘテロ元素が入っていないければ反応性としては面白くないでしょう。しかし、たとえばグラファイトを酸化・還元することによって、「力技」でグラフェンを剥ぎ取ることが必要になるとすれば、これは化学ですね。また、大きな半径をもつ縮合多環系炭化水素については、それを有機合成しようという興味の対象になるかもしれません。このときの困難は、有機溶媒にほとんど溶けず、合成を続けると溶液から落ちてきてしまうことでしょう。

「黒もの」の面白さ

似て非なる、多様な炭素同素体

——グラフェンそのものが非常に面白い素材ですが、CNT、フラーレン、それからダイヤモンドやアモルファス炭素など、炭素の同素体のバリエーションの広さに驚かされます。なぜ炭素は、これほど多様な顔をもつのでしょうか。

田中 それは混成 (sp^3 , sp^2 , sp) の多様性のおかげだと思います。しかもフラーレンやCNTのように、強く彎曲しても π 共役は耐えるというしなやかさ。また、グラフェンのカケラであるナノグラフェンやグラフェンナノリボンでは、エッジ部分を水素やヒドロキシ基などが微妙に終端して、炭素物質と有機物質との境界をメルトダウンさせているというか、そういう性質をもっており、そのコンビネーションが、何とも面白いですよね。こちらは有機化学の人から見ても、面白い対象でありえます。

いわゆる黒もの（炭素の同素体）の面白さは、有機物とのシームレスなつながりです。それでいて、エレクトロニクス材料としては無機物的な安定性・信頼性を持ち、しかもその本質が π 共役に基礎を置いているという事実。たとえばリチウムイオン電池の炭素負極などがよい例ですね。そして、その共有結合のエネルギーが半端でなく大きいこと。今後は、含スピン系としての面白さもでてくるでしょう。小さなスピン-軌道相互作用のおかげで、スピンの「死ににくい」ですからね。

——今回のノーベル物理学賞を受けて、炭素そのものの面白味がさらに見えてきたように思います。本日はありがとうございました。

最新刊 《先端科学技術をやさしく紹介するシリーズ⑪》
光ナノ科学への招待

長谷川靖哉・細川陽一郎・中嶋琢也 編著

四六判・130頁／定価1365円(税込)

いま「光ナノ科学」は最も熱い先端科学研究開発分野のひとつである。本書では光ナノ科学の基礎と、様々な光機能分子やナノマテリアルをデザインするためのアイデア、さらにはこれらの光機能を評価する手法などをやさしく解説する。



【目次】 1章 光が拓くナノサイエンス（ナノ領域の世界へようこそ／光ナノサイエンスは夢の科学） 2章 まず光を当ててみて（光と色／ナノ物質に光エネルギーを与える） 3章 分子の世界の光ナノサイエンス（光り輝く分子／光によって色が変わる分子／生体分子の光ナノサイエンス） 4章 光ナノマテリアル（量子閉じ込め効果／半導体ナノ結晶の発光色／半導体ナノ結晶のつくり方／半導体ナノ結晶の応用） 5章 レーザーを使った光ナノ計測（レーザーについての基本／分子のコマ撮り写真撮影） 6章 光ナノサイエンスの応用と未来（社会生活への応用／光ナノサイエンスを進展させるためには？） 光ナノサイエンス研究のための Appendix（スピンについて／軌道の簡単なおさらい／発光特性の評価方法1：発光量子効率／発光特性の評価方法2：発光寿命と放射速度）／トピックス

脳と社会 —— 誤解を解き未来を読む

武田計測先端知財団 編／川人光男、大隅典子、山岸俊男、唐津治夢 著／四六判・138頁／定価1050円(税込)

脳科学や社会科学の最先端では、どんな研究が進められ、社会への応用はどのように進んでいるのか？

【目次】 1章 医療 BMI から脳コミュニケーションまで／2章 いくつになっても脳細胞はつくられる／3章 脳研究と社会科学／4章 脳と社会／5章 問題はこの「さらに先」



《先端科学技術をやさしく紹介するシリーズ⑩》
コンピューターで薬を創ろう

創薬バリューチェーン 編著／四六判・120頁／定価1365円(税込)

【目次】 1章 医薬品産業におけるイノベーション／2章 コンピューターで標的タンパク質を探索／3章 コンピューターで薬の種を探索／4章 コンピューターで候補化合物を探索／5章 インシリコ技術を駆使した薬剤開発の実例／6章 創薬バリューチェーンのとりくみ。

上記の各書は全国の主要書店あるいは化学同人営業部
(TEL 075-352-3373/FAX 075-351-8301)にてお求め下さい。

ケイ・ディー・ネオブック

http://www15.plala.or.jp/KD-neobook

〒607-8081
京都市山科区竹鼻
外田町14-1-201
TEL 075-595-5663